

004549572

WPI Acc No: 1986-052916/ 198608

Forming adhesion layer in fluorine contg. film - involves treating with alkali soln. and phase-transfer catalyst

Patent Assignee: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD (MITP)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61007337	A	19860114	JP 84128849	A	19840622	198608 B
JP 92012733	B	19920305	JP 84128849	A	19840622	199214

Priority Applications (No Type Date): JP 84128849 A 19840622

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 61007337	A		4		
-------------	---	--	---	--	--

JP 92012733	B		4		
-------------	---	--	---	--	--

Abstract (Basic): JP 61007337 A

Method comprises treating a high mol. cpd. contg. fluorine with an alkali soln. and a phase transfer catalyst to form a defluorinated hydrogenised layer on the surface and adhering by using the defluorinated hydrogenised layer as adhesion layer.

USE/ADVANTAGE - The invention provides method of adhesion of a difficult-to-adhere high mol. cpd. contg. fluorine.

In an example, a transparent polyvinylidene fluoride film of 50 microns thickness is soaked into a 20 wt.% NaOH aq.soln. contg. 0.05 wt.% of tetrabutyl bromide for 1 hour at 70 deg.C washed and dried. The prod. is slightly brownish but the transparency is maintained. Removal of fluorine is proved by ESCA. The prods. are adhered mutually by using an epoxy resin stabiliser. A peeling test after hardening indicates that peeling does not occur between the adhered surfaces and the film has a sufficient adhesion strength with a cut-through over 420kg/cm².
(4pp Dwg.No.0/0)

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-7337

⑬ Int. Cl.⁴C 08 J 5/12
7/12

識別記号

CEW
CEW

庁内整理番号

7446-4F
7446-4F

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フッ素含有高分子成形体の接着方法

⑯ 特 願 昭59-128849

⑰ 出 願 昭59(1984)6月22日

⑱ 発 明 者 宇 野 泰 光 茨城県稲敷郡阿見町若栗1315番地 三菱油化株式会社中央
研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 古川 秀利 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素含有高分子成形体の接着方法

2. 特許請求の範囲

フッ素系高分子からなる成形体を、アルカリ溶液と相間移動触媒とを用いて処理し、成形体表面に脱フッ化水素^化処理層を形成し、該脱フッ化水素化処理層の面を接着面として接着を行なうことを特徴とするフッ素含有高分子成形体の接着方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

本発明は、フッ素含有高分子からなる成形体に他の材料を接着する方法に関する。ハロゲン、特にフッ素を含有する高分子、すなわち、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ3フッ化エチレンなどの高分子成形体及びこれら含有する高分子は広く使用されている。ところがこれらフッ素含有高分子成形体は、表面に並んでいるフッ素原子が接着剤との親和性を阻害し、フッ素含有高分子の成形物は、一般に接着剤を用いて接着

することが極めて難しい。

そのままでは接着され難い高分子に接着性を付与する方法として表面を活性化処理することは広く行われており、例えばポリエチレン、ポリプロピレンでは、コロナ放電、火炎又は濃硫酸-重クロム酸カリ-水系で表面処理が行なわれている。

フッ素含有の高分子成形体では、金属ナトリウム-アンモニア法、ナトリウム-ナフタリン-テトラヒドロフラン法、ナトリウム-ナフタリン-ジメチルグリコールエーテル法、フッ化アルキルチタネートポリマー法、放射線グラフト法、コロナ放電法などの方法が提案されているが最初の2方法が最も知られた方法である。ところがこの2方法についても、水洗時に処理液が水と急激に反応すること、処理液の寿命が短かく処理能力が制限されてしまうことなどの欠点を有する。

一方、フッ素含有高分子は、機械的に強靱である上、耐候性、耐薬品性、耐摩耗性等に優れ、かつ電気的性質も良好なのでその用途分野は極めて広い。しかし接着剤を見い出すことは難しくその

使用は限定されていた。

本発明者は、これらの欠点を改良すべく種々の検討を行つた結果、極めて容易にしかも良好な接着効果が得られるフッ素含有高分子成形体の接着方法を見い出した。

〔発明の概要〕

本発明は、フッ素系高分子からなる成形体を、アルカリ溶液と相間移動触媒とを用いて処理し、成形体表面に脱フッ化水素化処理層を形成し、該脱フッ化水素化処理層の面を接着面として接着を行なうことを特徴とするフッ素含有高分子成形体の接着方法を提供するものである。

フッ素含有の高分子成形体をアルカリ溶液と相間移動触媒とを用いて処理すると極めて容易に高分子成形体の表面に脱フッ化水素化処理された層が形成される。脱フッ化水素化された表面は、かつ色を呈するが、透明な成形体ではその透明性が充分保持された状態で、着色された成形体では、その色調を損うことのない状態で充分その接着効果を有することを見い出した。また、脱フッ化水

素化が進行するとかつ色の程度は増し、やがて黒色を呈する様になるが、このときでもその接着性は変らないことも同時に見い出した。

〔発明の具体的説明〕

フッ素含有高分子成形体を、アルカリ溶液と相間移動触媒とを用いて脱フッ化水素化するに当つて、フッ素含有高分子成形体は、具体的には、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ3フッ化エチレンなどの単独重合体又はこれらの共重合体又は他のモノマーとの共重合体又は他の高分子物との混合物等を用いることができる。成形体としては、フィルム状、又は種々の成形物として用いることができ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル等、非フッ素含有高分子体の表面に上記フッ素含有高分子を積層したものであつてもよい。

脱フッ化水素化のために使用されるアルカリ物質としては、NaOH、KOH、LiOH、CsOH、RbOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 など無機のアリカリ又

は、有機アミン、4級アンモニウム水酸化物などを用いることができ、これらは水溶液又は／及びメチルアルコール、エチルアルコール等の高分子物を溶解しない有機溶剤又はこれらの混合物の溶液として用いる。

また、アルカリ物質溶液に相間移動触媒を添加することによつて効率的に脱ハロゲン化水素化することができ、これ等相間移動触媒として、4級アンモニウム塩（例、テトラブチルアンモニウムの臭化物又は塩化物）、4級ホスホニウム塩（例、テトラブチルホスホニウム臭化物）、クラウンエーテル（例、ジベンゾー-1,8-クラウン-6）、クリプタンド（例、 $(\text{K}+2)$ -ジアザビシクロ $[\text{k}, \text{l}, \text{m}]$ アルカン）、グライム（例、テトラグライム）等を用いることができる。

アルカリ物質の濃度は5～30重量％、好ましくは15～25重量％、相間移動触媒の濃度は 1×10^{-4} ～1重量％、好ましくは0.01～0.1重量％であり、温度40～150℃、好ましくは80～110℃で、10秒以上、好ましくは、30秒

～3時間の範囲で処理される。

フッ素含有高分子は、アルカリ溶液と相間移動触媒によつて、表面に脱フッ化水素化処理層が形成される。脱フッ化水素化された高分子成形体は、未処理の高分子体に比べて著しくその接着性が向上する。

しかし、一般的に脱フッ化水素化が進行するとかつ色を呈しさらに進行すると黒色となる。したがつて透明性を必要とする成形体又は着色された成形体では、透明性及び色調を損うおそれがある。本発明者は色調を損うことなく接着可能な範囲は色差（透明な成形体の場合は透過光の透過率）が97以下50以上の場合であることも合せて見出した。

色差が大きい場合には脱フッ化水素化処理層は、表層のみの極めて薄い部分のみであるが接着は少なくとも表面に脱フッ化水素化された層が存在するだけで充分な強度を得ることができる。

接着は、脱フッ化水素化処理されたフッ素含有高分子成形体を相互に接着することができる他、

紙、金属箔又は金属板、布、ゴム、あるいは、ポリエステル、ポリアミド、塩化ビニール等のプラスチック等各種の材料を用いることができる。

接着は、エポキシ樹脂、酢酸ビニル重合体エマルジョン、シアノアクリレート系接着剤等市販の接着剤を広く使用することができる。

また、接着剤を用いて接着する他、エチレン酢酸ビニルエステル、ポリエステル等をフィルム状に押し出し成形し、溶融圧着することによつても接着することができる。

以下実施例を用いて本発明を説明する。

実施例 1

厚さ $50\mu\text{m}$ の透明な、ポリフッ化ビニリデン（呉羽KF-1000）のフィルムを用いて、テトラブチルプロマイドを 0.05 重量％含んだ、 NaOH 20 重量％水溶液に浸漬し、 70°C で 1 時間処理した。処理後水洗乾燥し生成物を得た。このとき若干かつ色を呈したものの色差は 97 で十分な透明性が維持されていた。また生成物の可視域での吸収を測定したところ、第1図に示すよう

に、未処理のポリフッ化ビニリデンの吸収(A)に対して、本実施例の吸収(B)は短波長側にわずかながら吸収が見られた。

更に、表面をESCAによる分析の結果第2図に示す様に本実施例試料(B)はフッ素は脱落していることが確認された。

この生成物を、エポキシ樹脂系安定剤（セメダインハイスーパー）を用いて互いに接着し、硬化後T型はく離試験を実施したところ、接着面でののはく離は起らずフィルムが切断し十分な接着強度を有していた。

なお、切断時の強度は、 $50\mu\text{m}$ のフィルム強度として 420Kg/cm であつた。

実施例 2

実施例1で得られた生成物を互いに、シアノアクリレート瞬間接着剤（アロンアルファ）で接着し、T型はく離試験を実施したところ、接着面でののはく離は起らずフィルムが切断し十分な接着強度を有していた。

実施例 3

実施例1で得られた生成物を互いに、合成ゴム系接着剤（セメダインハイコンタクト）で接着し、室温（ 20°C ）で1昼夜放置後T型はく離試験を実施したところ、接着面でののはく離は起らずフィルムが切断し十分な接着強度を有していた。

比較例 1

厚さ $50\mu\text{m}$ の透明なポリフッ化ビニリデンのフィルムを互いに、エポキシ樹脂系接着剤（セメダインハイスーパー）で接着し、硬化後T型はく離試験を実施したところ、試験装置のチャックに装着時にはく離してしまい接着強度は全くなく測定不可能であつた。

比較例 2

比較例1と同じフィルムを、シアノアクリレート瞬間接着剤（アロンアルファ）で接着しT型はく離試験を実施したところ、比較例1と同様接着強度は全くなく測定不可能であつた。

比較例 3

比較例1と同じフィルムを、合成ゴム系接着剤

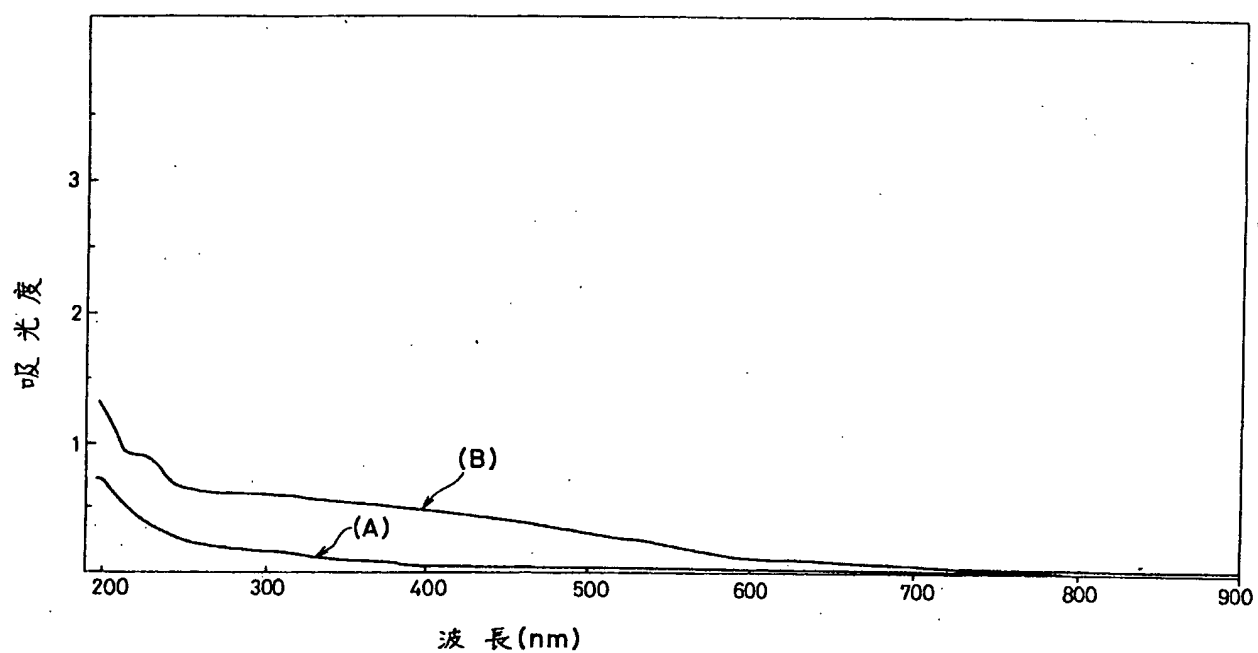
（セメダインハイコンタクト）で接着し、室温（ 20°C ）で1昼夜放置後T型はく離試験を実施したところ比較例1と同様接着強度は全くなく測定不可能であつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、ポリフッ化ビニリデンのフィルムの処理前及び処理後の吸光スペクトル図、第2図は、同試料のESCAスペクトル図である。

特許出願人 三菱油化株式会社
代理人 弁理士 古川 秀利
(ほか1名)

第 1 図



第 2 図

